

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 juin 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/45651 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03691
- (22) Date de dépôt international :
22 novembre 2001 (22.11.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0015681 4 décembre 2000 (04.12.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COT-
TARD, François [FR/FR]; 147, rue Louis Rouquier,
F-92300 Levallois-Perret (FR). RONDEAU, Christine
[FR/FR]; 10 Bis, rue de Verdun, F-78500 Sartrouville
(FR).
- (74) Mandataire : MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal / D.P.I.,
6, rue Bernard Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW); brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATINOUS FIBRES COMPRISING AN ASSOCIATIVE POLY-
MER AND A PEARLING AGENT.

(54) Titre : COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION POUR FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN POLY-
MERE ASSOCIATIF ET UN AGENT NACRANT

(57) Abstract: The invention concerns a composition for dyeing keratinous fibres, in particular human keratinous fibres and more particularly hair, comprising, in a medium suitable for dyeing, at least an oxidation dye and at least an associative polymer, characterised in that it further comprises at least a pearling agent selected among coated or uncoated titanium oxides and mica titanium. The invention also concerns dyeing methods and devices using said composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres keratiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation et au moins un polymère associatif, et qui est caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent nacrant choisi parmi les oxydes de titane enrobés ou non enrobés et les mica titanes. L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture mettant en oeuvre ladite composition.

WO 02/45651 A2

COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION POUR FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN POLYMERE ASSOCIATIF ET UN AGENT NACRANT

- 5 L'invention concerne composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation et au moins un polymère associatif et qui est caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent nacrant choisi parmi les oxydes de titane enrobés ou non enrobés et les mica titanés.
- 10 L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture mettant en oeuvre ladite composition.

Dans le domaine capillaire, on peut distinguer deux types de coloration.

- 15 Le premier est la coloration semi-permanente ou temporaire, ou coloration directe, qui fait appel à des colorants capables d'apporter à la coloration naturelle des cheveux, une modification de couleur plus ou moins marquée résistant éventuellement à plusieurs shampooings. Ces colorants sont appelés colorants directs.
- 20 Le deuxième est la coloration permanente ou coloration d'oxydation. Celle-ci est réalisée avec des colorants dits "d'oxydation" comprenant les précurseurs de coloration d'oxydation et les coupleurs. Les précurseurs de coloration d'oxydation, appelés couramment "bases d'oxydation", sont des composés initialement incolores ou faiblement colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents oxydants ajoutés au moment de l'emploi, en conduisant à la formation de composés
- 25 colorés et colorants. La formation de ces composés colorés et colorants résulte, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration appelés couramment "coupleurs" et généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation.
- 30 La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part, par les bases d'oxydation et d'autre part, par les coupleurs, permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.

Pour varier encore les nuances obtenues avec lesdits colorants d'oxydation, ou les enrichir de reflets, il arrive qu'on leur ajoute des colorants directs.

35

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des

nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

5 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10 Les compositions qui contiennent ces colorants d'oxydation et que l'on mélange avant emploi avec un oxydant se présentent souvent sous la forme de crèmes à base d'eau comprenant de manière classique des alcools gras, des alcools gras oxyalkylénés, et parfois des savons.

Pour localiser le produit de coloration d'oxydation à l'application sur les cheveux afin qu'il
15 ne coule pas sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose de teindre, on a récemment introduit dans ces compositions, des polymères associatifs de type anionique, non-ionique ou cationique et de préférence de type non-ionique.

Or les crèmes à base de polymères associatifs contiennent beaucoup plus d'eau que les crèmes classiques. Avec ce milieu aqueux plus riche en eau que dans les formulations
20 de l'art antérieur il peut survenir une oxydation prématurée des colorants d'oxydation avant leur application sur les fibres et en résulter des teintures aux nuances moins puissantes que celles attendues.

Voici maintenant que la demanderesse a découvert, de façon tout à fait inattendue et
25 surprenante, de nouvelles compositions de teinture, optimales quant à l'application sur les fibres (ne coulent pas et restent donc mieux localisées au point d'application), et permettant d'obtenir des nuances puissantes avec de faibles sélectivités et de bonnes ténacités, lesdites compositions de teinture comprenant dans la composition colorante, outre au moins un polymère associatif, une quantité efficace d'au moins un agent nacrant
30 choisi parmi les oxydes de titane enrobés ou non enrobés et les mica titanes.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

35 La présente invention a ainsi pour objet une nouvelle composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture,

au moins un colorant d'oxydation et au moins un polymère associatif et qui est caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent nacrant choisi dans le groupe formé par les oxydes de titane enrobés ou non enrobés et les mica titanes.

5 Ladite composition selon l'invention donne après mélange avec l'oxydant une composition d'apparence plus esthétique et plus crèmeuse qui satisfait beaucoup mieux les consommateurs ainsi que les techniciennes des salons de coiffure.

10 Un autre objet de la présente invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement les cheveux comprenant au moins un colorant d'oxydation, au moins un polymère associatif, au moins un agent nacrant choisi dans le groupe formé par les oxydes de titane enrobés ou non enrobés et les mica titanes, et en outre au moins un agent oxydant.

15 Au sens de la présente invention, on entend par composition prête à l'emploi, toute composition destinée à être appliquée immédiatement sur les fibres kératiniques; elle peut donc être stockée telle quelle avant utilisation ou résulter du mélange extemporané de deux ou plusieurs compositions.

20 L'invention vise également un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres au moins une composition colorante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, et au moins un agent nacrant choisi dans le groupe formé par les oxydes de titane enrobés ou non enrobés et les mica titanes, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide, à l'aide
25 d'une composition oxydante comprenant au moins un agent oxydant qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polymère associatif étant présent dans la composition colorante ou dans la composition oxydante ou dans chacune
30 desdites compositions.

Dans un procédé préféré, le ou les polymères associatif(s) sont présents dans la composition colorante.

35 L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture ou « kits » à plusieurs compartiments.

Un dispositif à 2 compartiments selon l'invention comprend un compartiment renfermant une composition colorante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation et au moins un agent nacrant choisi dans le groupe formé par les oxydes de titane enrobés ou non enrobés et les mica titanes, et un autre
5 compartiment renfermant une composition oxydante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, au moins un polymère associatif étant présent dans la composition colorante ou la composition oxydante, ou dans chacune de ces compositions.

10 Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Agents nacrants

15 Au sens de la présente invention, on entend par agent nacrant un agent produisant un aspect ou un effet irisé, moiré ou métallisé.

Les oxydes de titane utilisables selon l'invention présentent notamment une granulométrie comprise entre 2 et 500 nanomètres, de préférence entre 2 et 300 nanomètres et plus particulièrement encore inférieure à 50 nanomètres.

Parmi les oxydes de titane non enrobés, on peut citer notamment les produits suivants :

20 -en poudre :

BAYERTITAN et DIOXYDE DE TITANE A proposés par la société BAYER;

70110 CARDRE UF TIO₂ proposé par la société CARDRE;

-en dispersion aqueuse à 10%, 20% ou 30% et granulométrie de 15, 20 ou 60 nanomètres :

25 SUNVEIL 1010, 1020, 1030, 2020, 2030, 6010, 6030 proposés par la société CATALYSTS & CHEMICALS;

MICRO TITANIUM DIOXIDE- USP GRADE proposé par la société COLOR TECHNIQUES.

30 Parmi les oxydes de titane enrobés, on peut citer notamment les produits suivants :

-ceux enrobés de polydiméthylsiloxane (CARDRE ULTRAFINE TITANIUM DIOXIDE AS proposé par la société CARDRE) ;

-ceux enrobés de polyméthylhydrogénosiloxane (oxyde de titane non traité enrobé de polyméthylhydrogénosiloxane vendu sous la dénomination commerciale Cosméc White

35 SA-C47-051-10 par la société MYOSHI);

-ceux enrobés de perfluoro polyméthylisopropyléther (CARDRE MICA FHC 70173 OU 70170 CARDRE UF TIO₂ FHC proposés par la société CARDRE);

- ceux enrobés de silice (SPHERITITAN AB proposé par la société CATALYSTS & CHEMICALS ;
- ceux enrobés de téflon (CS-13997 TEFLON COATED TITANIUM DIOXIDE proposé par la société CLARK COLORS) ;
- 5 -ceux enrobés de polyester (EXPERIMENTAL DESOTO BEADS proposé par la société DESOTO) ;
- ceux enrobés de chitosane (CT-2 TITANIUM DIOXIDE MT-500SA proposé par la société DAINIHON KASEI) ;
- ceux enrobés de N-lauroyl-L-lysine (LL-5 TITANIUM DIOXIDE A 100 ou bien LL-3
- 10 TITANIUM DIOXIDE MT-100SA, ou bien LL-5 TITANIUM DIOXIDE CR-50, ou bien LL-5 TITANIUM DIOXIDE MT-100SA, ou bien LL-5 TITANIUM DIOXIDE MT-500SA, proposés par la société DAINIHON KASEI.

Parmi les mica titanes on peut citer notamment les produits suivants :

- 15 FLONAC FS 20 C, FLONAC ME 10 C, FLONAC MG 10 C, FLONAC MI 10 C, FLONAC ML 10 C, FLONAC MS 10 C, proposés par la société ECKART ;
- TIMICA IRIDESCENT RED, ou bien MATTINA GREEN proposés par la société ENGELHARD ;
- MATTINA GREEN, ou bien TIMIRON GREEN MP-165 (17212) , ou bien TIMIRON
- 20 STARLUSTER MP-115 (17200), ou bien TIMIRON SUPER SPARKLE MP-148 (17297), proposés par la société MERCK .

Selon l'invention, le ou les agents nacrants représentent environ 0,05% à 2% en poids, de préférence environ 0,1% à 1% en poids du poids total de la composition.

25 Polymères associatifs utilisés selon l'invention

Les polymères associatifs sont des polymères hydrosolubles capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules.

30 Leur structure chimique comprend des zones hydrophiles, et des zones hydrophobes caractérisées par au moins une chaîne grasse.

Les polymères associatifs selon l'invention peuvent être de type anionique, cationique, amphotère et de préférence non ionique.

Polymères associatifs de type anionique :

35 On peut citer parmi eux :

-(I) ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est constitué par un

monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement encore par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux ci, et dont le motif éther d'allyl à chaîne grasse correspond au monomère de formule (I) suivante :



dans laquelle R' désigne H ou CH₃, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (I) plus particulièrement préféré est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C₁₈).

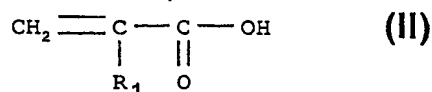
Des polymères associatifs anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0 216 479.

15 Parmi ces polymères associatifs anioniques, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (I), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

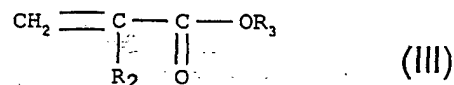
20 Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylque (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80® et SALCARE SC90® qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

30 -(II) ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé.

De préférence, ces polymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (II) suivante :



dans laquelle, R_1 désigne H ou CH_3 ou C_2H_5 , c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl ($\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (III) suivante



- 5 dans laquelle, R_2 désigne H ou CH_3 ou C_2H_5 (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH_3 (motifs méthacrylates), R_3 désignant un radical alkyle en $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$, et de préférence en $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$. Des esters d'alkyles ($\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle,
- 10 l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.
- Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.
- 15 Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on utilisera plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :
- (i) essentiellement de l'acide acrylique,
 - (ii) un ester de formule (III) décrite ci-dessus et dans laquelle R_2 désigne H ou CH_3 , R_3 désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone,
 - 20 (iii) et un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.
- Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids
- 25 d'acrylate d'alkyles en $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.
- 30 Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1®, PEMULEN TR2®, CARBOPOL 1382®, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1®, et le produit vendu par la société S.E.P.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX®.

-(III) les terpolymères d'anhydride maléique/ α -oléfine en C_{30} - C_{38} / maléate d'alkyle tel que le produit (copolymère anhydride maléique/ α -oléfine en C_{30} - C_{38} /maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608® par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.

5 -(IV) les terpolymères acryliques comprenant :

- (a) environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique,
 - (b) environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation α,β -monoéthylénique non-tensio-actif différent de (a),
 - 10 (c) environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique,
- tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un terpolymère acide méthacrylique /acrylate de
- 15 méthyle/diméthyl-métaisopropényle benzyl isocyanate d'alcool béhényle éthoxylé (40OE) en dispersion aqueuse à 25%.

-(V) les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.

Préférentiellement ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'alcool en $C_{10}C_{14}$.

A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer l'ACULYN 22® vendu par la société ROHM et HAAS, qui est un terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné.

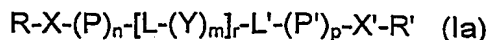
Polymères associatifs de type cationique

On peut citer parmi eux :

30

-(I) les polyuréthanes associatifs cationiques dont la famille a été décrite par la demanderesse dans la demande de brevet français N°-0009609; elle peut être représentée par la formule générale (Ia) suivante :

35



dans laquelle :

R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe ou un atome d'hydrogène ;

X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le groupement L'' ;

L, L' et L'', identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un diisocyanate ;

P et P', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe ;

Y représente un groupement hydrophile ;

r est un nombre entier compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50 et en particulier entre 1 et 25,

n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre 0 et 1000 ;

la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et au moins un groupement hydrophobe.

Dans un mode de réalisation préféré de ces s polyuréthanes, les seuls groupements hydrophobes sont les groupes R et R' aux extrémités de chaîne.

Une famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) décrite ci-dessus et dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe,

X, X' représentent chacun un groupe L'',

n et p valent entre 1 et 1000 et

L, L', L'', P, P', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

Une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X, X' représentent chacun un groupe L'', n et p valent 0, et L, L', L'', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

Le fait que n et p valent 0 signifie que ces polymères ne comportent pas de motifs dérivés d'un monomère à fonction amine, incorporé dans le polymère lors de la polycondensation. Les fonctions amine protonées de ces polyuréthanes résultent de l'hydrolyse de fonctions isocyanate, en excès, en bout de chaîne, suivie de l'alkylation des fonctions amine primaire formées par des agents d'alkylation à groupe hydrophobe, c'est-à-dire des composés de type RQ ou R'Q, dans lequel R et

R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

Encore une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X et X' représentent tous les deux indépendamment un groupement comportant une amine quaternaire, n et p valent zéro, et

L, L', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

La masse moléculaire moyenne en nombre des polyuréthanes associatifs cationiques est comprise de préférence entre 400 et 500 000, en particulier entre 1000 et 400 000 et idéalement entre 1000 et 300 000.

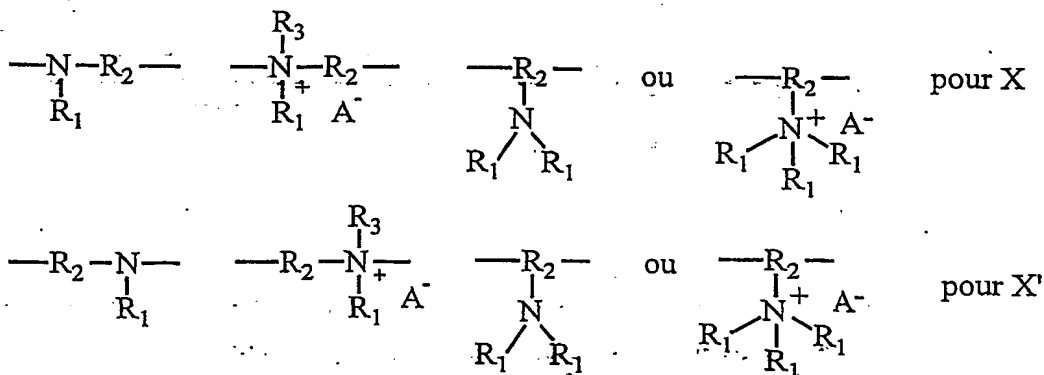
Par groupement hydrophobe, on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que P, O, N, S, ou un radical à chaîne perfluorée ou siliconée. Lorsqu'il désigne un radical hydrocarboné, le groupement hydrophobe comporte au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.

Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel.

A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylque. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

Lorsque X et/ou X' désignent un groupement comportant une amine tertiaire ou quaternaire, X et/ou X' peuvent représenter l'une des formules suivantes :

30



dans lesquelles :

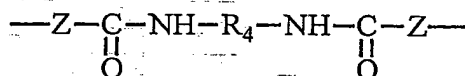
5 R_2 représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, ou un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

R_1 et R_3 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C_1 - C_{30} , linéaire ou ramifié, un radical aryle, l'un au moins des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

A^- est un contre-ion physiologiquement acceptable.

10

Les groupements L, L' et L'' représentent un groupe de formule :



dans laquelle :

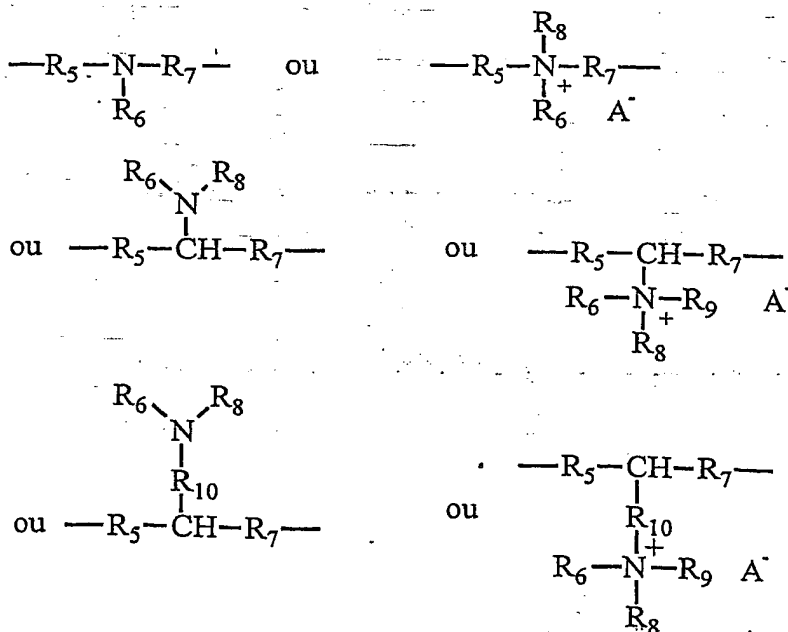
15

Z représente ---O--- , ---S--- ou ---NH--- ; et

R_4 représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O et P.

20

Les groupements P et P', comprenant une fonction amine peuvent représenter au moins l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

R_5 et R_7 ont les mêmes significations que R_2 défini précédemment;

R_6 , R_8 et R_9 ont les mêmes significations que R_1 et R_3 définis précédemment ;

- 5 R_{10} représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S et P, et A^- est un contre-ion physiologiquement acceptable.

- 10 En ce qui concerne la signification de Y, on entend par groupement hydrophile, un groupement hydrosoluble polymérique ou non.

A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

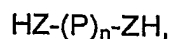
- 15 Lorsqu'il s'agit, conformément à un mode de réalisation préféré, d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

- 20 Les polyuréthanes associatifs cationiques de formule (Ia) selon l'invention sont formés à partir de diisocyanates et de différents composés possédant des fonctions à hydrogène labile. Les fonctions à hydrogène labile peuvent être des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire ou thiol donnant, après réaction avec les fonctions diisocyanate, respectivement des polyuréthanes, des polyurées et des polythiourées. Le terme "polyuréthanes" de la présente invention englobe ces trois types de polymères à savoir les polyuréthanes proprement dits, les polyurées et les polythiourées ainsi que des copolymères de ceux-ci.
- 25

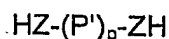
- Un premier type de composés entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un composé comportant au moins un motif à fonction amine. Ce composé peut être multifonctionnel, mais préférentiellement le composé est difonctionnel, c'est-à-dire que selon un mode de réalisation préférentiel, ce composé comporte deux atomes d'hydrogène labile portés par exemple par une fonction hydroxyle, amine primaire, amine secondaire ou thiol. On peut également utiliser un mélange de composés multifonctionnels et difonctionnels dans lequel le pourcentage de composés multifonctionnels est faible.
- 30
- 35

Comme indiqué précédemment, ce composé peut comporter plus d'un motif à fonction amine. Il s'agit alors d'un polymère portant une répétition du motif à fonction amine.

Ce type de composés peut être représenté par l'une des formules suivantes :



ou



- 5 dans lesquelles Z, P, P', n et p sont tels que définis plus haut.

A titre d'exemple de composé à fonction amine, on peut citer la N-méthyl-diéthanolamine, la N-tert-butyl-diéthanolamine, la N-sulfoéthyl-diéthanolamine.

- 10 Le deuxième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un diisocyanate correspondant à la formule :



dans laquelle R_4 est défini plus haut.

- 15 A titre d'exemple, on peut citer le méthylène-diphényl-diisocyanate, le méthylène-cyclohexane-diisocyanate, l'isophorone-diisocyanate, le toluène-diisocyanate, le naphthalène-diisocyanate, le butane-diisocyanate, l'hexane-diisocyanate.

- 20 Un troisième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un composé hydrophobe destiné à former les groupes hydrophobes terminaux du polymère de formule (Ia).

Ce composé est constitué d'un groupe hydrophobe et d'une fonction à hydrogène labile, par exemple une fonction hydroxyle, amine primaire ou secondaire, ou thiol.

- 25 A titre d'exemple, ce composé peut être un alcool gras, tel que notamment l'alcool stéarique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Lorsque ce composé comporte une chaîne polymérique, il peut s'agir par exemple du polybutadiène hydrogéné - hydroxyle.

- 30 Le groupe hydrophobe du polyuréthane de formule (Ia) peut également résulter de la réaction de quaternisation de l'amine tertiaire du composé comportant au moins un motif amine tertiaire. Ainsi, le groupement hydrophobe est introduit par l'agent quaternisant. Cet agent quaternisant est un composé de type RQ ou $\text{R}'\text{Q}$, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

35

Le polyuréthane associatif cationique peut en outre comprendre une séquence hydrophile. Cette séquence est apportée par un quatrième type de composé entrant dans la préparation du polymère. Ce composé peut être multifonctionnel. Il est de

préférence difonctionnel. On peut également avoir un mélange où le pourcentage en composé multifonctionnel est faible.

5 Les fonctions à hydrogène labile sont des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire, ou thiol. Ce composé peut être un polymère terminé aux extrémités des chaînes par l'une de ces fonctions à hydrogène labile.

A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

10 Lorsqu'il s'agit d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

15 Le groupe hydrophile noté Y dans la formule (Ia) est facultatif. En effet, les motifs à fonction amine quaternaire ou protonée peuvent suffire à apporter la solubilité ou l'hydrodispersibilité nécessaire pour ce type de polymère dans une solution aqueuse.

Bien que la présence d'un groupe Y hydrophile soit facultative, on préfère cependant des polyuréthanes associatifs cationiques comportant un tel groupe.

20 (II) les dérivés de cellulose quaternisée et les polyacrylates à groupements latéraux aminés non cycliques.

Les dérivés de cellulose quaternisée sont en particulier,

25 - les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,

- les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

30 Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphthyle ou anthryle.

On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthyl-celluloses quaternisées à chaînes grasses en C₈-C₃₀, les produits QUATRISOFT LM 200®, QUATRISOFT LM-X 529-18-A®, QUATRISOFT LM-X 529-18B® (alkyle en C₁₂) et QUATRISOFT LM-X 529-8® (alkyle en C₁₈) commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM®, CRODACEL QL® (alkyle en C₁₂) et CRODACEL QS® (alkyle en C₁₈) commercialisés par la société CRODA.

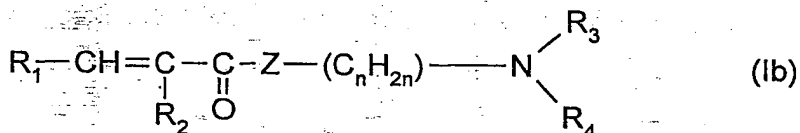
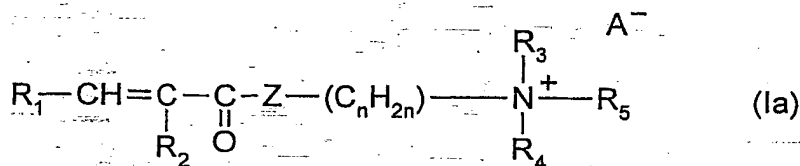
35

Polymères associatifs amphotères

Ils sont choisis de préférence parmi ceux comportant au moins un motif cationique non cyclique. Plus particulièrement encore, on préfère ceux préparés à partir ou comprenant 1 à 20 moles% de monomère comportant une chaîne grasse, et de préférence 1,5 à 15 moles% et plus particulièrement encore 1,5 à 6 moles%, par rapport au nombre total de moles de monomères.

- 10 Les polymères associatifs amphotères préférés selon l'invention comprennent, ou sont préparés en copolymérisant :

1) au moins un monomère de formule (Ia) ou (Ib):

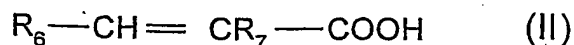


dans lesquelles, R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone,

- 20 Z représente un groupe NH ou un atome d'oxygène,
n est un nombre entier de 2 à 5,

A^- est un anion issu d'un acide organique ou minéral, tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure;

- 25 2) au moins un monomère de formule (II)



dans laquelle, R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

et

3) au moins un monomère de formule (III) :



dans laquelle R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, X désigne un atome d'oxygène ou d'azote et R_8 désigne un radical

5 alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;

l'un au moins des monomères de formule (Ia), (Ib) ou (III) comportant au moins une chaîne grasse.

10 Les monomères de formule (Ia) et (Ib) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par :

- le diméthylaminoéthylméthacrylate, le diméthylaminoéthylacrylate,
- le diéthylaminoéthylméthacrylate, le diéthylaminoéthylacrylate,
- le diméthylaminopropylméthacrylate, le diméthylaminopropylacrylate,
- le diméthylaminopropylméthacrylamide, le diméthylaminopropylacrylamide,

15

ces monomères étant éventuellement quaternisés, par exemple par un halogénure d'alkyle en C_1-C_4 ou un sulfate de dialkyle en C_1-C_4 .

20

Plus particulièrement, le monomère de formule (Ia) est choisi parmi le chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium et le chlorure de méthacrylamidopropyl triméthyl ammonium.

25

Les monomères de formule (II) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique et l'acide méthyl-2 crotonique. Plus particulièrement, le monomère de formule (II) est l'acide acrylique.

30

Les monomères de formule (III) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par des acrylates ou méthacrylates d'alkyle en $C_{12}-C_{22}$ et plus particulièrement en $C_{16}-C_{18}$.

Les monomères constituant les polymères amphotères à chaîne grasse de l'invention sont de préférence déjà neutralisés et/ou quaternisés.

35

Le rapport du nombre de charges cationiques/charges anioniques est de préférence égal

à environ 1.

Les polymères associatifs amphotères selon l'invention comprennent de préférence de 1 à 10 moles% du monomère comportant une chaîne grasse (monomère de formule (Ia), (Ib) ou (III)), et de préférence de 1,5 à 6 moles %.

Les poids moléculaires moyens en poids des polymères associatifs amphotères selon l'invention peuvent varier de 500 à 50.000.000 et sont de préférence compris entre 10.000 et 5 000 000.

Les polymères associatifs amphotères selon l'invention peuvent également contenir d'autre monomères tels que des monomères non ioniques et en particulier tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C₁-C₄.

Des polymères associatifs amphotères selon l'invention sont par exemple décrits et préparés dans la demande de brevet WO9844012.

Parmi les polymères associatifs amphotères selon l'invention, on préfère les terpolymères acide acrylique/chlorure de (méth)acrylamidopropyl triméthyl ammonium/ méthacrylate de stéaryle.

Des compositions de teinture préférées selon l'invention comprennent un polymère associatif de type non ionique.

25 Polymères associatifs de type non ionique

Selon l'invention, ils sont choisis de préférence parmi :

-(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

on peut citer à titre d'exemple :

30 - les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C₈-C₂₂, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS® (alkyles en C₁₆) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100® vendu par la société BEROL NOBEL,

- celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500® (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.
- 5 -(2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22® (chaîne alkyle en C₂₂) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18® (chaîne alkyle en C₁₄) et RE205-1® (chaîne alkyle en C₂₀) vendus par la société RHONE POULENC.
- 10 -(3) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse dont on peut citer à titre d'exemple :
- les produits ANTARON V216® ou GANEX V216® (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.
 - les produits ANTARON V220® ou GANEX V220® (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.
- 15 -(4) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C₁-C₆ et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société
- 20 GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208®.
- (5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.
- 25 -(6) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.
- 30 -(7) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés PURE THIX® proposés par la société SUD-CHEMIE.

De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de 6 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des

35

chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

5 Les polyéthers polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquencé par exemple). Ces mêmes polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

10 Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse peuvent être des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés. Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

15 Par extension figurent aussi parmi les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse, ceux dont les séquences hydrophiles sont liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons chimiques.

A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse utilisables dans l'invention, on peut aussi utiliser aussi le Rhéolate 205® à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore les Rhéolates® 208, 204 ou 212, ainsi que l'Acrysol RM
20 184®.

On peut également citer le produit ELFACOS T210® à chaîne alkyle en C_{12-14} et le produit ELFACOS T212® à chaîne alkyle en C_{18} de chez AKZO.

Le produit DW 1206B® de chez ROHM & HAAS à chaîne alkyle en C_{20} et à liaison uréthane, proposé à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

25 On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le Rhéolate® 255, le Rhéolate® 278 et le Rhéolate® 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J proposés par la société ROHM & HAAS.

30 Les polyéthers polyuréthanes utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

35 Plus particulièrement encore, selon l'invention, on préfère utiliser un polyéther polyuréthane susceptible d'être obtenu par polycondensation d'au moins trois composés comprenant (i) au moins un polyéthylèneglycol comprenant de 150 à 180 moles d'oxyde

d'éthylène, (ii) de l'alcool stéarylique ou de l'alcool décylrique et (iii) au moins un diisocyanate.

De tels polyéther polyuréthanes sont vendus notamment par la société ROHM & HAAS sous les appellations Aculyn 46® et Aculyn 44® [l'ACULYN 46® est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène bis(4-cyclohexyl-isocyanate) (SMDI), à 15% en poids dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%); l'ACULYN 44® est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylrique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%)].

Les polymères associatifs de type non ionique, anionique, cationique ou amphotère sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier d'environ 0,1 à 10% en poids du poids total de la composition de teinture. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,5 à 5% en poids, et encore plus particulièrement d'environ 1 à 3% en poids.

Colorants d'oxydation

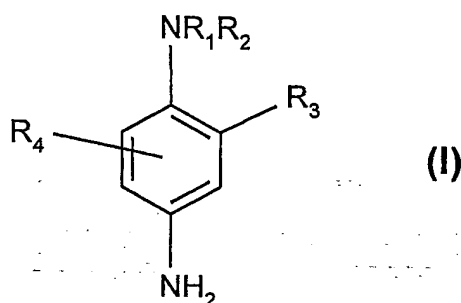
Les colorants d'oxydation utilisables selon l'invention sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

De préférence les compositions selon l'invention contiennent au moins une base d'oxydation.

La nature de ces bases d'oxydation n'est pas critique. Elles peuvent notamment être choisies parmi les ortho- et para-phénylènediamines, les bases doublées, les ortho- et para- aminophénols, les bases hétérocycliques suivantes ainsi que les sels d'addition de tous ces composés avec un acide.

On peut notamment citer :

- (I) les paraphénylènediamines de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté ;

R_1 et R_2 peuvent également former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, hydroxy ou uréido ;

R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1-C_4 , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , acétylaminoalcoxy en C_1-C_4 , mésylaminoalcoxy en C_1-C_4 ou carbamoylaminoalcoxy en C_1-C_4 ;

R_4 représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1-C_4)amino, imidazolinium et ammonium.

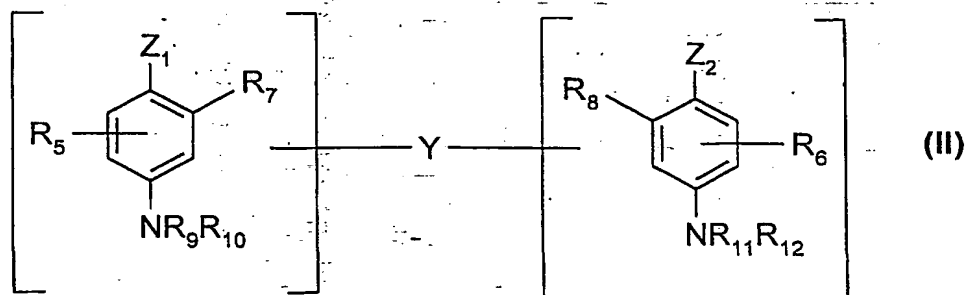
Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl-paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthyl-aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)-amino 2-chloro-aniline, la 2- β -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-fluoro-paraphénylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la

2-hydroxyméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-paraphénylènediamine, la N-phényl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy-paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl)-paraphénylènediamine, 2-méthyl-1-N-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylène-diamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

-(II) Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-NH_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1 - C_4 ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes

d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆ ;

- R₅ et R₆ représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄ ou un bras de liaison Y ;

- R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ et R₁₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

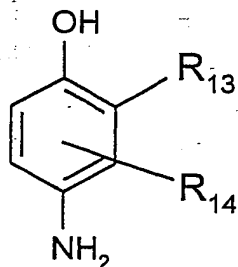
étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, dialkyl(C₁-C₄)amino, trialkyl(C₁-C₄)amino, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-méthylphényl)-éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

- (III) les para-aminophénols répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



(III)

dans laquelle :

R₁₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou aminoalkyle en C₁-C₄, ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄.

5 R₁₄ représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄).

10 Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthyl-phénol, le 4-amino-3-fluoro-phénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthyl-phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthoxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-aminométhyl-phénol, le 4-amino-2-(β-hydroxyéthyl-aminométhyl)-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 - (IV) les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la présente l'invention, sont notamment choisis parmi le 2-amino-phénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthyl-benzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthyl-benzène, le 5-acétamido-2-amino-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 - (V) parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino-pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-amino-pyridine, la 2,3-diamino-6-méthoxy-pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino-3-amino-6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino-pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

30 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi
35 lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl-

pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
la 2,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-
pyrimidin-7-ol ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-
pyrimidin-7-ylamino)-éthanol; le 2-(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol;
5 le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol; le 2-[(7-
amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol; la 5,6-diméthyl-
pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-
diamine; la 2, 5, N7, N7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 3-amino-5-
méthyl-7-imidazolylpropylamino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine; et leurs sels d'addition et
10 leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition
avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits
dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969,
15 WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino-1-méthyl-
pyrazole, le 3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole, le 4,5-
diamino 1,3-diméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl-pyrazole, le 4,5-diamino
1-méthyl-3-phényl-pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino-pyrazole, le 1-benzyl-
4,5-diamino-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-
20 diamino-1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-3-méthyl
pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl-
pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-
hydroxyméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-
diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl-pyrazole, - le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropyl-
25 pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl-pyrazole, le 3,4,5-triamino-
pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino-pyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylamino-
pyrazole, le 3,5-diamino-4-(β-hydroxyéthyl)amino-1-méthyl-pyrazole, et leurs sels
d'addition avec un acide.

30 Selon la présente invention, les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005
à 12% en poids environ du poids total de la composition et encore plus préférentiellement
de 0,005 à 8% en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut renfermer un ou plusieurs
35 coupleurs choisis parmi ceux classiquement utilisés en teinture d'oxydation et notamment
parmi les méta-aminophénols, les méta-phénylènediamines, les métadiphénols, les

5 naphtols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, le sésamol et ses dérivés, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrazolotriazoles, les pyrazolones, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles, les quinolines et leurs sels d'addition avec un

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2,4-diamino
1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -
hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le
10 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2-amino 4-(β -
hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-
diaminophénoxy)-propane, le sésamol, le 1-amino-2-méthoxy-4,5-méthylènedioxy
benzène, l' α -naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl
indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-
15 pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, la 2-amino-3-hydroxypyridine, le
3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole
et leurs sels d'addition avec un acide.

Généralement le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 15% en poids
20 environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de
0,001 à 10% environ.

Les sels d'addition avec un acide de ces colorants d'oxydation (bases et/ou coupleurs)
sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les
25 tartrates, les lactates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre comprendre un ou
plusieurs colorants directs notamment pour modifier les nuances en les enrichissant de
reflets. Ces colorants directs peuvent notamment être choisis parmi les colorants nitrés,
30 azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou anioniques, classiquement
utilisés ou ceux décrits notamment dans les demandes de brevet FR-2782450, 2782451,
2782452 et EP-1025834, dans la proportion pondérale d'environ 0,001 à 20% et de
préférence de 0,01 à 10% du poids total de la composition.

Milieu

Le milieu de la composition approprié pour la teinture, est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau pouvant contenir avantageusement des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol. Les solvants peuvent alors être présents dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition tinctoriale et/ou la composition oxydante peuvent en outre plus particulièrement comprendre, au moins un agent tensio-actif anionique, non ionique, cationique ou amphotère ou zwitterionique dans la proportion d'au moins 0,01% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence un agent tensio-actif de nature non-ionique.

Ces agents tensio-actifs peuvent être choisis parmi :

Les tensioactifs non ioniques :

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du

sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylène glycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C₁₀ - C₁₄) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.

5 Les tensioactifs anioniques :

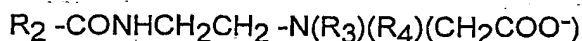
A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les
10 alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylaryl polyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C₆-C₂₄) sulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) éthersulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C₆-C₂₄) sulfoacétates ; les acyl(C₆-C₂₄) sarcosinates et les acyl(C₆-C₂₄) glutamates. On peut
15 également utiliser les esters d'alkyl(C₆-C₂₄)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates, les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement
20 phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl
25 (C₆-C₂₄) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄)aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

30 Les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques:

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de
35 carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les

alkyl (C₈-C₂₀) bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) bétaïnes ou les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) sulfobétaïnes.

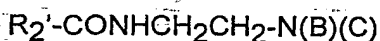
Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : R₂ désigne un radical alkyle d'un acide R₂-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R₃ désigne un groupement

bêta-hydroxyéthyle et R₄ un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente -CH₂CH₂OX', C représente -(CH₂)_z -Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH₂CH₂-COOH ou un atome d'hydrogène

Y' désigne -COOH ou le radical -CH₂ - CHOH - SO₃H

R₂' désigne un radical alkyle d'un acide R₂'-COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C₇, C₉, C₁₁ ou C₁₃, un radical alkyle en C₁₇ et sa forme iso, un radical C₁₇ insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

30 Les tensioactifs cationiques :

Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénés ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de

trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

5 Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition de teinture selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% du poids total de la composition.

10 De préférence, selon l'invention, la composition colorante et/ou la composition oxydante peuvent en outre plus particulièrement comprendre, au moins un polymère cationique ou amphotère (différent des polymères associatifs selon l'invention) dans la proportion d'au moins 0,01% en poids par rapport au poids total de la composition.

Plus particulièrement selon l'invention, les dits polymères cationiques ou amphotères sont dans la partie colorante.

15 Polymères cationiques

Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

20 Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

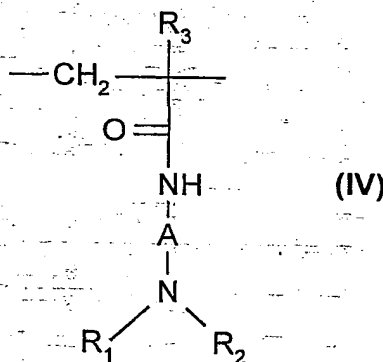
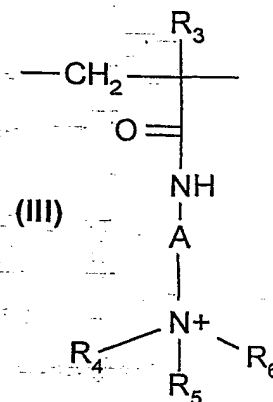
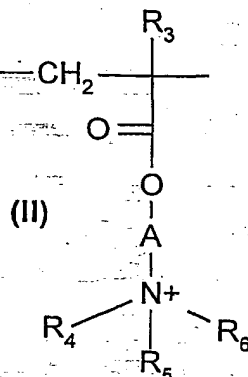
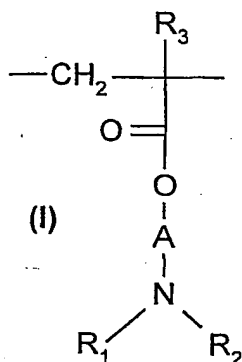
25 Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

30 Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, et de préférence comprise entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$ environ.

35 Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

- (1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



10 dans lesquelles:

R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH_3 ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

15 R_4 , R_5 , R_6 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

5 Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C₁-C₄), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- 10 - les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un hlogénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC® par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous
15 la dénomination BINA QUAT P 100® par la société CIBA GEIGY,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN® par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT®" par
20 la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845®, 958® et 937®". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713® par la
25 société ISP,
- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl dimethylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10® par ISP,
- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100®" par la
30 société ISP.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR®" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR®" (LR

400, LR.30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

5

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

10

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200®" et "Celquat H 100®" par la Société National Starch.

15

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

20

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S®, JAGUAR C 15®, JAGUAR C 17® ou JAGUAR C162® par la société MEYHALL.

25

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

30

(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une

35

épilhalohydrine, d'un-diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment
5 décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

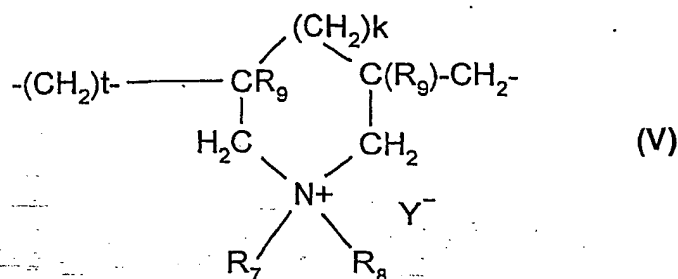
(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-
10 diacoylaminohydroxyalcoyldialcoylène-triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination
15 "Cartaretine® F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un
20 acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du
25 polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57®" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170®" ou "Delsette 101®" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide
30 adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

(9) Les cyclopolymères de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant à la formule (V) :



dans laquelle k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ;

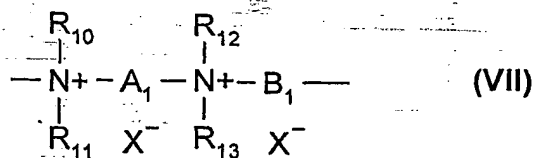
R₇ et R₈, identiques ou différents, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle(C₁-C₅), un groupement amidoalkyle(C₁-C₄), ou R₇ et R₈ désignent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un groupement pipéridinyle ou morpholinyle ;

R₉ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;

R₇ et R₈ indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y⁻ est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammmonium vendu sous la dénomination "Merquat 100®" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammmonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT-550®".

(10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien

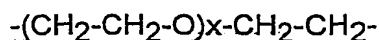
R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R₁₄-D ou -CO-NH-R₁₄-D où R₁₄ est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

5 A1 et B1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

10 X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ;

A1, R₁₀ et R₁₂ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement - (CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n- dans lequel D désigne :

15 a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



20 où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent

25 -CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂- ;

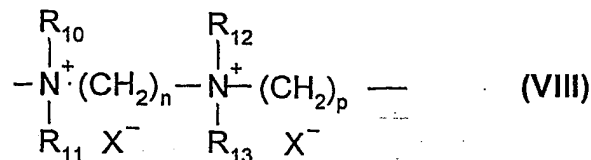
d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH-.

De préférence, X⁻ est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

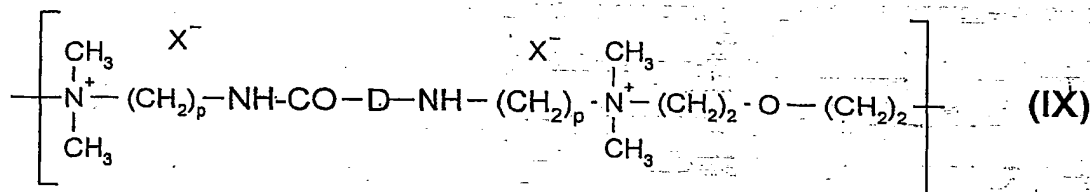
30 Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



dans laquelle R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X⁻ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

(11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de formule (IX):



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement -(CH₂)_r-CO- dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, X⁻ est un anion ;

De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15®", "Mirapol AD1®", "Mirapol AZ1®" et "Mirapol 175®" vendus par la société Miranol.

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905®, FC 550® et FC 370® par la société B.A.S.F.

(13) Les polyamines comme le Polyquart H® vendu par HENKEL, référencé sous le nom de "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" dans le dictionnaire CTFA.

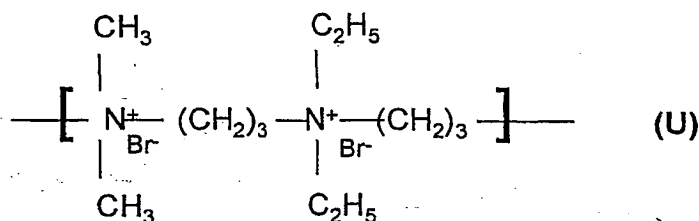
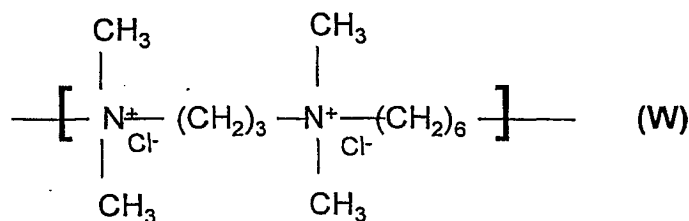
(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-C₄)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de "SALCARE® SC 92" par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de "SALCARE® SC 95" et "SALCARE® SC 96" par la Société ALLIED COLLOIDS.

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (9), (10) et (11) et encore plus préférentiellement les suivants :

- 1/ l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium (famille 9);
- 2/ les polymères aux motifs récurrents de formule (VIII) décrite ci-avant (famille 10) et pour laquelle

R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent un radical méthyle, n = 3, p = 6 et X = Cl, et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900 [Polymère W de formule ci-dessous]; R₁₀ et R₁₁ représentent un radical méthyle, R₁₂ et R₁₃ représentent un radical éthyle et n = p = 3 et X = Br, et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200 [Polymère U de formule ci-dessous].



Lesdits polymères à motifs (W) et (U) sont préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846.

-3/ les polymères à motifs de formule (IX) décrite ci-dessus (famille 11), pour laquelle, p est égal à 3, et,

a) D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13, (RMN¹³C) étant d'environ 25500 ; un polymère de ce type est vendu par la société MIRANOL sous le nom MIRAPOL-A15®,

b) D représente un groupement $-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 (RMN¹³C) étant d'environ 5600 ; un polymère de ce type est proposé par la société MIRANOL sous le nom de MIRAPOL-AD1®,

c) D représente un groupement $-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-$, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 (RMN¹³C) étant d'environ 8100 ; un polymère de ce type est proposé par la société MIRANOL sous le nom de MIRAPOL-AZ1®,

d) un " Block Copolymer " formé de motifs correspondant aux polymères décrits aux alinéas a) et b), proposé par la société MIRANOL sous les noms MIRAPOL-9®,

(masse moléculaire RMN¹³C, environ 7800) MIRAPOL-175®, (masse moléculaire RMN¹³C, environ 8000) MIRAPOL-95®, (masse moléculaire RMN¹³C, environ 12500).

Plus particulièrement encore, on préfère selon l'invention, le polymère à motifs de formule (IX) dans laquelle p est égal à 3, D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 (RMN¹³C) étant d'environ 25500 (Mirapol-A15®).

Polymères amphotères

- Les polymères amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;
- 5 K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a
- 10 été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.
- 15

Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

- (1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.
- 20 On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033® par la Société HENKEL.
- 25

- Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT 280® et MERQUAT 295®, par la société CALGON.
- 30

- (2) Les polymères comportant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

5 c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

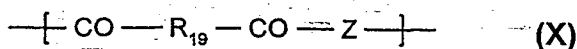
10 Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl-acrylamide, le N-tertioctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

15 Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

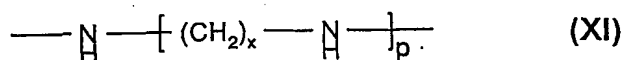
20 On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER® ou LOVOCRYL 47® par la société NATIONAL STARCH.

25 (3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



30 dans laquelle R₁₉ représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où $x=2$ et $p=2$ ou 3 , ou bien $x=3$ et $p=2$

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

- 5 b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel $x=2$ et $p=1$ et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :

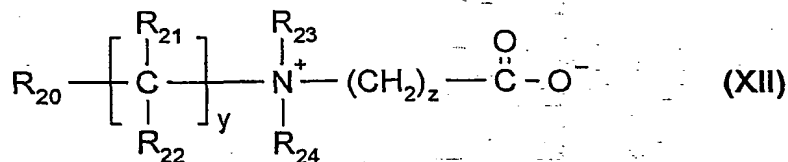


- 10 c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical $\text{---NH---(CH}_2)_6\text{---NH---}$ dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

- 15 Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

- 20 Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

- (4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :



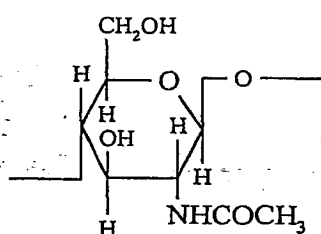
- 25 dans laquelle R_{20} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3, R_{21} et R_{22} représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R_{23} et R_{24} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{23} et R_{24} ne dépasse pas 10.

Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs

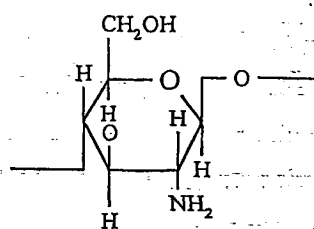
dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

- 5 A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthylcarboxyméthylammonio-éthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301® par la société SANDOZ:

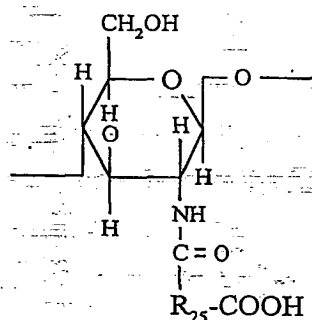
(5) les polymères dérivés du chitosane décrits notamment dans les brevets français N°-2137684 ou US-3879376, comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes réunies dans leur chaîne:



(XIII)

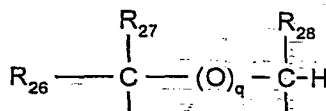


(XIV)



(XV)

le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (XV) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV), R_{25} représente un radical de formule :



dans laquelle q désigne zéro ou 1 ;

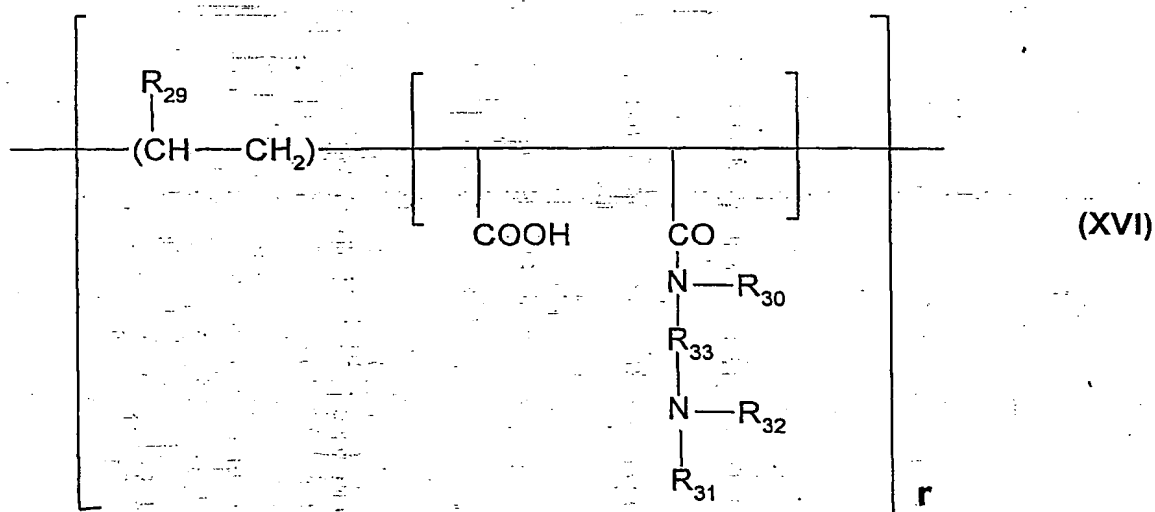
si $q=0$, R_{26} , R_{27} et R_{28} , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R_{26} , R_{27} et R_{28} étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si $q=1$, R_{26} , R_{27} et R_{28} représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

Des polymères de ce type plus particulièrement préférés comportent de 0 à 20% en poids de motifs (XIII), de 40 à 50% en poids de motifs (XIV), et de 40 à 50% en poids de motifs (XV) dans lequel R_{25} désigne le radical $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;

- (6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN®" par la société JAN DEKKER.

(7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :

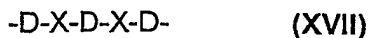


- 10 dans laquelle R_{29} représente un atome d'hydrogène, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_{30} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{31} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{32} désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : $-\text{R}_{33}-\text{N}(\text{R}_{31})_2$, R_{33} représentant un groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, R_{31} ayant les significations mentionnées ci-dessus,
- 15 ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone,

r est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000.

- 20 (8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où D désigne un radical

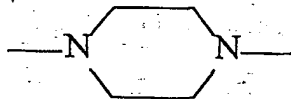


- et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane;

b) les polymères de formule :



où D désigne un radical



- et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

- (9) Les copolymères alkyl(C₁-C₅)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Parmi tous les polymères amphotères susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères de la famille (1), et en particulier les copolymères d'acide acrylique et de chlorure de diméthylallylammonium.

5 Selon l'invention, le ou les polymères cationiques ou amphotères différant des polymères associatifs cationiques ou amphotères selon l'invention, peuvent représenter environ 0,01 % à 10 % en poids, de préférence 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

10 La composition colorante peut encore comprendre une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en teinture d'oxydation, tels que divers adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides,
15 des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, etc....

La composition colorante peut également comprendre d'autres agents d'ajustement de la rhéologie tels que les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose,
20 hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane..), les épaississants synthétiques tels que les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique.
Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,01 à 10% en poids du poids total
25 de la composition.

Ladite composition peut également comprendre des agents réducteurs ou antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le métabisulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique,
30 l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés
35 complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

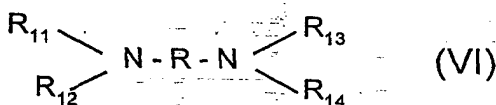
Dans la composition prête à l'emploi ou dans la composition oxydante, l'agent oxydant est choisi de préférence dans le groupe formé par le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates.

5 L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.

10 On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les oxydoréductases à 4 électrons (comme les laccases), les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

15 Le pH de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition tinctoriale et de la composition oxydante], est généralement compris entre les valeurs 3 et 12. Il est de préférence compris entre 8,5 et 11, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

20 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI) suivante :



25 dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄; R₁₁, R₁₂, R₁₃ et R₁₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

30 Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

35 Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer un mélange, réalisé extemporanément au moment de l'emploi, (composition prête à l'emploi) à partir

des compositions colorante et oxydante décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à le laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 5 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

10 EXEMPLE 1 :

On a synthétisé le polyuréthane associatif cationique suivant :

Réactifs:

-	polyoxyde d'éthylène (PEG) (M_n 10 000) :	0,010 mole
-	méthylènedicyclohexyldiisocyanate :	0,018 mole
15	- N,N-diméthyléthanolamine :	0,020 mole
-	bromure de stéaryle :	0,024 mole
-	octanoate d'étain (catalyseur) :	0,2 %

On a solubilisé 0,010 mole (100 g) de poly(oxyde d'éthylène) (PEG) ayant une masse moyenne en nombre de 10 000 dans 105 g de THF contenant 0,2 % d'octanoate d'étain (catalyseur), puis on a ajouté goutte à goutte 0,018 mole (4,71 g) de méthylènedicyclohexyldiisocyanate. On a chauffé le milieu réactionnel pendant 15 heures à reflux du THF en ajoutant après 6 heures 100 ml de THF. Pendant la réaction, on a observé une disparition partielle de la bande NCO de l'isocyanate en FTIR et l'apparition des bandes CO et NH des liaisons amide formées. Le milieu était très visqueux et transparent.

On a ajouté ensuite 0,020 moles (1,78 g) de N,N-diméthyléthanolamine et on a laissé la réaction se poursuivre pendant 4 heures au reflux du THF jusqu'à disparition complète de la bande NCO et de la bande OH de l'alcool.

Pour la quaternisation, on a ajouté au mélange réactionnel 0,024 mole (8 g) de bromure de stéaryle, c'est-à-dire un excès de 20 % en moles par rapport à la N,N-diméthyléthanolamine, puis 100 g de THF pour fluidifier le milieu réactionnel très visqueux. On a poursuivi le chauffage au reflux du THF pendant 36 heures supplémentaires.

On a précipité le polymère obtenu dans de l'éther de pétrole, on a filtré et on a séché sous vide à 40 °C pendant 24 heures. On a obtenu ainsi une poudre blanche friable.

On a mesuré par chromatographie par perméation de gel en milieu aqueux (étalonnage avec polystyrène) une masse moyenne en nombre de 70 000 et une masse moyenne en poids de 115 000, ce qui correspondait à un indice de polydispersité de 1,65.

5

EXEMPLE 2 :

On a préparé la composition colorante, conforme à l'invention, suivante :
(exprimée en grammes)

M.A* désigne Matière Active

10

Mélange d'alcools linéaires en C18 à C24 [C18/C20/C22/C24 : 7/58/30/6 -teneur en alcool > 95%].....	3
Mélange d'alcools linéaires en C18 à C24 [C18/C20/C22/C24 : 7/58/30/6 -teneur en alcool > 95%] oxyéthylénés (30 OE).....	1
Alcool stéarylique oxyéthyléné (2 OE).....	4,5
Alcool stéarylique oxyéthyléné (21 OE).....	1,75
Acide oléique.....	2,6
Acide polyacrylique réticulé (Carbopol 980 de GOODRICH)....	0,6
Polyuréthane associatif cationique de l'exemple 1.....	3,5MA*
Micatitane : FLONAC FS20C de la société ECKART.....	0,25
Monoisopropanolamide d'acides de coprah.....	3
Polymère cationique W selon l'invention.....	4 MA*
Hexylène glycol.....	6
Métabisulfite de sodium.....	0,71
EDTA (Acide éthylènediamine tétra-acétique).....	0,2
Ter-butyl hydroquinone.....	0,3
1,4-diaminobenzène.....	0,2
Para-aminophénol.....	1,2
1,3-dihydroxybenzène.....	0,1
1-hydroxy-3-amino-benzène.....	0,2
1-méthyl-2-hydroxy-4-β-hydroxyéthylamino-benzène.....	0,8
Monoéthanolamine.....	1
Ammoniaque à 20% de NH ₃	11
Parfumq.s.....	
Eau déminéralisée.....q.s.p.....	100

Composition oxydante :

Alcool gras.....2,3

Alcool gras oxyéthyléné.....0,6

Amide grasse.....0,9

Glycérine.....0,5

Peroxyde d'hydrogène.....7,5

parfum.....qs

Eau déminéralisée.....qsp.....100

15

Ladite composition colorante a été mélangée, au moment de l'emploi, dans un bol en plastique à la composition oxydante donnée ci-dessus, à raison de 1 partie de composition colorante pour 1,5 parties de composition oxydante. La composition de mélange est un produit bien crémeux et nacré d'aspect très esthétique.

- 5 On a appliqué le mélange obtenu sur des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs et on a laissé poser 30 minutes.

On a ensuite rincé les mèches à l'eau, on les a lavées au shampooing standard, à nouveau rincées à l'eau, puis séchées et démêlées.

Les cheveux ont été teints dans une nuance chatain clair rouge cuivré.

10

EXEMPLE 3:

On a préparé la composition colorante, conforme à l'invention, suivante :
(exprimée en grammes)

M.A* désigne Matière Active

15

Mélange d'alcools linéaires en C18 à C24 [C18/C20/C22/C24 : 7/58/30/6 -teneur en alcool > 95%].....	3
Mélange d'alcools linéaires en C18 à C24 [C18/C20/C22/C24 : 7/58/30/6 -teneur en alcool > 95%] oxyéthylénés (30 OE).....	1
Alcool stéarylique oxyéthyléné (2 OE).....	4,5
Alcool stéarylique oxyéthyléné (21 OE).....	1,75
Acide oléique.....	2,6
Acide polyacrylique réticulé (Carbopol 980 de GOODRICH)....	0,6
Aculyn 44 ou Aculyn 46 vendu par ROHM & HAAS.....	4
Oxyde de titane non traité enrobé de polyméthylhydrogénosiloxane vendu sous la dénomination commerciale Cosmetic White SA-C47-051-10 par la société MYOSHI.....	0,3
Monoisopropanolamide d'acides de coprah.....	3
Polymère cationique WV selon l'invention.....	4 MA*
Hexylène glycol.....	6
Métabisulfite de sodium.....	0,71
EDTA (Acide éthylènediaminé tétra-acétique).....	0,2
Ter-butyl hydroquinone.....	0,3
1,4-diaminobenzène.....	0,2
Para-aminophénol.....	1,2
1,3-dihydroxybenzène.....	0,1
1-hydroxy-3-amino-benzène.....	0,2
1-méthyl-2-hydroxy-4-β-hydroxyéthylamino-benzène.....	0,8
Monoéthanolamine.....	1
Ammoniaque à 20% de NH3.....	11
Parfumq.s.....	
Eau déminéralisée.....q.s.p.....	100

Composition oxydante :

	Alcool gras.....	2,3
	Alcool gras oxyéthyléné.....	0,6
	Amide grasse.....	0,9
5	Glycérine.....	0,5
	Peroxyde d'hydrogène.....	7,5
	parfum.....	qs
	Eau déminéralisée....	100

10. Ladite composition colorante a été mélangée, au moment de l'emploi, dans un bol en plastique à la composition oxydante donnée ci-dessus, à raison de 1 partie de composition colorante pour 1,5 parties de composition oxydante. La composition de mélange est un produit bien crémeux et nacré d'aspect très esthétique.
- On a appliqué le mélange obtenu sur des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs
- 15 et on a laissé poser 30 minutes. On a ensuite rincé les mèches à l'eau, on les a lavées au shampoing standard, à nouveau rincées à l'eau, puis séchées et démêlées.
- Les cheveux ont été teints dans une nuance chatain clair rouge cuivré.

- 20 Une composition de teinture d'oxydation identique à celle de cet exemple 3 obtenue en remplaçant l'oxyde titane enrobé par du mica titane de dénomination commerciale Mattina Green vendu par la société ENGELHARD a donné des performances identiques en terme d'aspect du produit et de puissance de la teinture.

EXEMPLE 4:

- 25 On a reproduit la composition de l'exemple 3 à l'oxyde de titane enrobé, en remplaçant les 4 grammes d'Aculyne 44® ou d'Aculyne 46® par 3,8g MA de Pemulen TR1® vendu par GOODRICH. En suivant le même protocole qu'à l'exemple 3, la composition de teinture d'oxydation obtenue a donné des performances identiques en terme d'aspect du produit et de puissance de la teinture.

30

EXEMPLE 5 :

- On a reproduit la composition de l'exemple 3 à l'oxyde de titane enrobé, en remplaçant les 4 grammes d'Aculyne 44® ou d'Aculyne 46® par 3,8g MA de Quatrisoft LM200® vendu par AMERCHOL. En suivant le même protocole qu'à l'exemple 3, la composition de
- 35 teinture d'oxydation obtenue a donné des performances identiques en terme d'aspect du produit et de puissance de la teinture.

REVENDEICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation et au moins un polymère associatif et qui est caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent nacrant choisi dans le groupe formé par les oxydes de titane enrobés ou non enrobés et les mica titanés.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'agent nacrant est présent dans des concentrations allant de 0,05 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que l'agent nacrant est présent dans des concentrations allant de 0,1 à 1% en poids par rapport au poids total de la composition.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants d'oxydation sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la composition comprend au moins une base d'oxydation.
6. Composition selon la revendication 4 ou 5, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- ou para-phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- ou para-aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide, et sont présentes dans des concentrations, allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.
7. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les méta-aminophénols, les métaphénylènediamines, les métadiphénols, les naphhtols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide, et sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des colorants d'oxydation (bases et coupleurs) sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

5

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un agent-oxydant.

10

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un colorant direct dans la proportion de 0,001 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

15

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les polymères associatifs sont anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les polymères associatifs sont non ioniques et choisis parmi les polyéthers polyuréthanes.

20

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le polyéther polyuréthane est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et d'au moins un diisocyanate.

25

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène bis(4-cyclohexyl-isocyanate) (SMDI), à 15% en poids dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%).

30

15. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le polyéther polyuréthane est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylque et d'au moins un diisocyanate.

35

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le polyéther polyuréthane est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylque et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%).

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, caractérisée par le fait que le ou les polymères associatifs sont présents dans la proportion de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

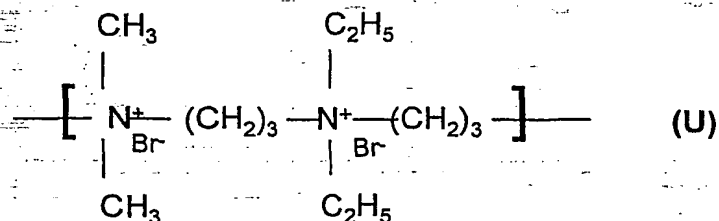
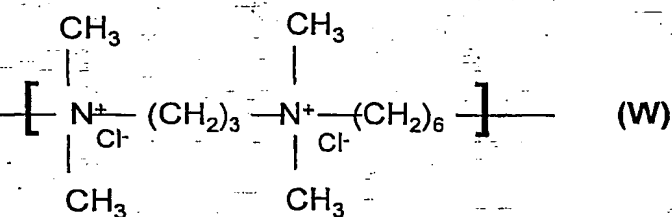
5 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le ou les polymères associatifs sont présents dans la proportion de 0,5 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

10 19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le ou les polymères associatifs sont présents dans la proportion de 1 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

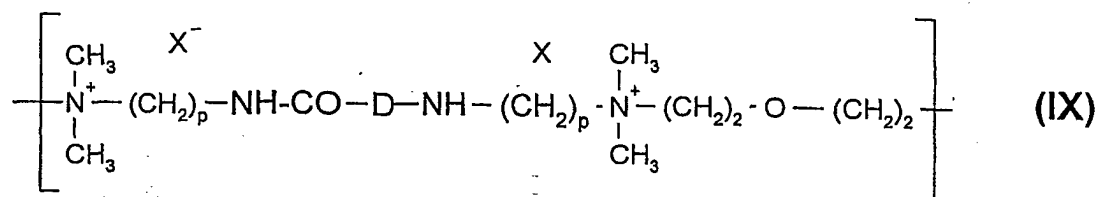
15 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère cationique ou amphotère différent des polymères associatifs décrits à l'une quelconque des revendications précédentes.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le polymère cationique ou amphotère est choisi dans le groupe formé par:

- 20 -1/ les homopolymères de chlorure de diméthylallylammonium;
-2/ les polymères aux motifs récurrents de formules (W) ou (U) suivantes :



25 -3/ les polymères aux motifs de formule (IX) suivante :



pour laquelle, p est égal à 3, et,

a) D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore,

b) D représente un groupement $-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$, X désigne un atome de chlore,

5 c) D représente un groupement $-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-$, X désigne un atome de chlore,

d) un " Block Copolymer " formé de motifs correspondant aux polymères décrits aux alinéas a) et b);

-4/ les copolymères d'acide acrylique et de chlorure de diméthylallylammonium.

10 22. Composition selon la revendication 20 ou 21, caractérisée par le fait que le ou lesdits polymères cationiques ou amphotères sont présents dans la proportion de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

15 23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un agent tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères ou zwitterioniques dans la proportion d'au moins 0,01% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que l'agent tensioactif est non ionique.

25 25. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH compris entre 3 et 12.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le pH est compris entre 8,5 et 11.

27. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi dans le groupe formé par le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction avec éventuellement leur donneur ou cofacteur respectif.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

29. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.

30. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres au moins une composition colorante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, et au moins un agent nacrant choisi dans le groupe formé par les oxydes de titane enrobés ou non enrobés et les mica titanes, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide, à l'aide d'une composition oxydante comprenant au moins un agent oxydant qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polymère associatif étant présent dans la composition colorante ou dans la composition oxydante ou dans chacune desdites compositions.

31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé par le fait que le ou les polymères associatifs sont présents dans la composition colorante.

32. Procédé selon les revendications 30 ou 31, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions colorante et oxydante, à la laisser agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 5 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

33. Dispositif à 2 compartiments caractérisé par le fait qu'il comprend un premier compartiment renfermant une composition colorante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation et au moins un agent nacrant choisi dans le groupe formé par les oxydes de titane enrobés ou non enrobés et les mica titanes, et un deuxième compartiment renfermant une composition oxydante comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, au moins un polymère associatif étant présent dans la composition colorante ou la composition oxydante, ou dans chacune de ces compositions.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 juin 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/045651 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **A61K 7/13**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03691

(22) Date de dépôt international :
22 novembre 2001 (22.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0015681 4 décembre 2000 (04.12.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COT-
TARD, François [FR/FR]; 147, rue Louis Rouquier,
F-92300 Levallois-Perret (FR). RONDEAU, Christine
[FR/FR]; 10 Bis, rue de Verdun, F-78500 Sartrouville
(FR).

(74) Mandataire : MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal / D.P.I.,
6, rue Bernard Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 12 septembre 2002

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATINOUS FIBRES COMPRISING AN ASSOCIATIVE POLY-
MER AND A PEARLING AGENT

(54) Titre : COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION POUR FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN POLY-
MERE ASSOCIATIF ET UN AGENT NACRANT

(57) Abstract: The invention concerns a composition for dyeing keratinous fibres, in particular human keratinous fibres and more
particularly hair, comprising, in a medium suitable for dyeing, at least an oxidation dye and at least an associative polymer, charac-
terised in that it further comprises at least a pearling agent selected among coated or uncoated titanium oxides and mica titanium.
The invention also concerns dyeing methods and devices using said composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres
kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un
colorant d'oxydation et au moins un polymère associatif et qui est caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un
agent nacrant choisi parmi les oxydes de titane enrobés ou non enrobés et les mica titanes. L'invention concerne également les
procédés et dispositifs de teinture mettant en oeuvre ladite composition.

WO 02/045651 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 01/03691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 717 076 A (SCHWARZKOPF) 15 September 1995 (1995-09-15) examples 1,2	1-9, 11, 17, 23-32
Y		1, 10, 12, 18-20, 22, 30, 33
Y	US 6 106 578 A (ROHM AND HASS COMPANY) 22 August 2000 (2000-08-22) the whole document	10, 12, 18-20, 22
Y	EP 0 887 067 A (KAO CORPORATION) 30 December 1998 (1998-12-30) page 3, line 19 - line 28 tables 3, 4, 6-13	1, 30
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 June 2002

Date of mailing of the international search report

13/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alvarez Alvarez, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/03691

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 048 290 A (BRISTOL-MYERS SQUIBB COMPANY) 2 November 2000 (2000-11-02) claims 1,20	1,33
A	US 5 679 114 A (HANING ET AL.) 21 October 1997 (1997-10-21) column 3, line 26 -- line 48 claim 1	1,30
A	WO 98 52519 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY ET AL.) 26 November 1998 (1998-11-26) claim 1 page 42, line 5 - line 22 page 50, line 19	1,30
A	WO 99 40893 A (L'OREAL ET AL.) 19 August 1999 (1999-08-19) claims 1,5	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/03691

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2717076	A	15-09-1995	DE 4408506 A1	21-09-1995
			FR 2717076 A1	15-09-1995
			GB 2287962 A, B	04-10-1995
			JP 2798626 B2	17-09-1998
			JP 7277935 A	24-10-1995
			US 5494489 A	27-02-1996
US 6106578	A	22-08-2000	NONE	
EP 887067	A	30-12-1998	JP 11012135 A	19-01-1999
			JP 11171729 A	29-06-1999
			CN 1203072 A	30-12-1998
			EP 0887067 A2	30-12-1998
			US 6190648 B1	20-02-2001
EP 1048290	A	02-11-2000	AU 3019400 A	02-11-2000
			CA 2307275 A1	30-10-2000
			EP 1048290 A2	02-11-2000
			JP 2000319146 A	21-11-2000
US 5679114	A	21-10-1997	US 6042619 A	28-03-2000
WO 9852519	A	26-11-1998	AU 7590398 A	11-12-1998
			AU 7590998 A	11-12-1998
			AU 7591098 A	11-12-1998
			AU 7591398 A	11-12-1998
			AU 744937 B2	07-03-2002
			AU 7692198 A	11-12-1998
			BR 9809462 A	20-06-2000
			BR 9809463 A	20-06-2000
			BR 9809464 A	20-06-2000
			BR 9811703 A	25-07-2000
			CN 1261777 T	02-08-2000
			CN 1261778 T	02-08-2000
			CN 1263457 T	16-08-2000
			CN 1264285 T	23-08-2000
			CN 1264286 T	23-08-2000
			EP 1011618 A1	28-06-2000
			EP 1006989 A1	14-06-2000
			EP 1006990 A1	14-06-2000
			EP 1003466 A1	31-05-2000
			EP 0989841 A1	05-04-2000
			HU 0001230 A2	28-09-2000
			HU 0002773 A2	28-12-2000
			JP 2001504860 T	10-04-2001
			JP 2001504861 T	10-04-2001
			JP 2001504862 T	10-04-2001
			JP 2001504863 T	10-04-2001
			JP 2001507374 T	05-06-2001
			WO 9852519 A1	26-11-1998
			WO 9852520 A1	26-11-1998
			WO 9852521 A1	26-11-1998
			WO 9852522 A1	26-11-1998
			WO 9852523 A1	26-11-1998
			US 2002035758 A1	28-03-2002
			US 2002035759 A1	28-03-2002
			ZA 9804328 A	30-11-1998
			BR 9811702 A	25-07-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/03691

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9852519	A		AU 9732301 A	14-02-2002
			HU 0002695 A2	28-12-2000
			ZA 9804323 A	16-11-1999
			ZA 9804327 A	30-11-1998
WO 9940893	A	19-08-1999	FR 2774899 A1	20-08-1999
			AU 1883099 A	30-08-1999
			BR 9807970 A	08-03-2000
			CN 1259036 T	05-07-2000
			EP 0975316 A1	02-02-2000
			WO 9940893 A1	19-08-1999
			JP 2000510496 T	15-08-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/03691

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 717 076 A (SCHWARZKOPF) 15 septembre 1995 (1995-09-15) exemples 1,2	1-9, 11, 17, 23-32
Y		1, 10, 12, 18-20, 22, 30, 33
Y	US 6 106 578 A (ROHM AND HASS COMPANY) 22 août 2000 (2000-08-22) le document en entier	10, 12, 18-20, 22
Y	EP 0 887 067 A (KAO CORPORATION) 30 décembre 1998 (1998-12-30) page 3, ligne 19 - ligne 28 tableaux 3, 4, 6-13	1, 30
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/06/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Alvarez Alvarez, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 01/03691

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 1 048 290 A (BRISTOL-MYERS SQUIBB COMPANY) 2 novembre 2000 (2000-11-02) revendications 1,20	1,33
A	US 5 679 114 A (HANING ET AL.) 21 octobre 1997 (1997-10-21) colonne 3, ligne 26 - ligne 48 revendication 1	1,30
A	WO 98 52519 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY ET AL.) 26 novembre 1998 (1998-11-26) revendication 1 page 42, ligne 5 - ligne 22 page 50, ligne 19	1,30
A	WO 99 40893 A (L'OREAL ET AL.) 19 août 1999 (1999-08-19) revendications 1,5	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/03691

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2717076	A	15-09-1995	DE 4408506 A1	21-09-1995
			FR 2717076 A1	15-09-1995
			GB 2287962 A ,B	04-10-1995
			JP 2798626 B2	17-09-1998
			JP 7277935 A	24-10-1995
			US 5494489 A	27-02-1996
US 6106578	A	22-08-2000	AUCUN	
EP 887067	A	30-12-1998	JP 11012135 A	19-01-1999
			JP 11171729 A	29-06-1999
			CN 1203072 A	30-12-1998
			EP 0887067 A2	30-12-1998
			US 6190648 B1	20-02-2001
EP 1048290	A	02-11-2000	AU 3019400 A	02-11-2000
			CA 2307275 A1	30-10-2000
			EP 1048290 A2	02-11-2000
			JP 2000319146 A	21-11-2000
US 5679114	A	21-10-1997	US 6042619 A	28-03-2000
WO 9852519	A	26-11-1998	AU 7590398 A	11-12-1998
			AU 7590998 A	11-12-1998
			AU 7591098 A	11-12-1998
			AU 7591398 A	11-12-1998
			AU 744937 B2	07-03-2002
			AU 7692198 A	11-12-1998
			BR 9809462 A	20-06-2000
			BR 9809463 A	20-06-2000
			BR 9809464 A	20-06-2000
			BR 9811703 A	25-07-2000
			CN 1261777 T	02-08-2000
			CN 1261778 T	02-08-2000
			CN 1263457 T	16-08-2000
			CN 1264285 T	23-08-2000
			CN 1264286 T	23-08-2000
			EP 1011618 A1	28-06-2000
			EP 1006989 A1	14-06-2000
			EP 1006990 A1	14-06-2000
			EP 1003466 A1	31-05-2000
			EP 0989841 A1	05-04-2000
			HU 0001230 A2	28-09-2000
			HU 0002773 A2	28-12-2000
			JP 2001504860 T	10-04-2001
			JP 2001504861 T	10-04-2001
			JP 2001504862 T	10-04-2001
			JP 2001504863 T	10-04-2001
			JP 2001507374 T	05-06-2001
			WO 9852519 A1	26-11-1998
			WO 9852520 A1	26-11-1998
			WO 9852521 A1	26-11-1998
			WO 9852522 A1	26-11-1998
			WO 9852523 A1	26-11-1998
			US 2002035758 A1	28-03-2002
			US 2002035759 A1	28-03-2002
			ZA 9804328 A	30-11-1998
			BR 9811702 A	25-07-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No
PCT/FR 01/03691

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9852519	A	AU 9732301 A	14-02-2002
		HU 0002695 A2	28-12-2000
		ZA 9804323 A	16-11-1999
		ZA 9804327 A	30-11-1998
WO 9940893	A	FR 2774899 A1	20-08-1999
	19-08-1999	AU 1883099 A	30-08-1999
		BR 9807970 A	08-03-2000
		CN 1259036 T	05-07-2000
		EP 0975316 A1	02-02-2000
		WO 9940893 A1	19-08-1999
		JP 2000510496 T	15-08-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)